

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

0986954A
12-17-03

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04138670 A**

(43) Date of publication of application: **13.05.92**

(51) Int. Cl.

H01M 8/02

(21) Application number: **02260852**

(71) Applicant: **FUJI ELECTRIC CO LTD**

(22) Date of filing: **28.09.90**

(72) Inventor: **IWATA TOMOO**

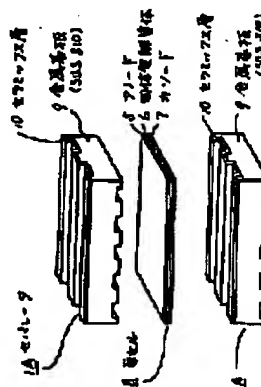
(54) SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL

(57) Abstract:

PURPOSE: To prevent oxidation of a separator that may be caused by an oxidizer gas by forming the separator by means of flame spraying of a ceramics layer onto one main surface of a metallic base.

CONSTITUTION: A cell 8 comprises an anode 5 formed by a thermet of nickel and yttria stabilized zirconia, a solid electrolyte body 6 made of zirconia stabilized by 8mol% yttria, and a cathode 7 made of lanthanum strontium manganite. A separator 1A comprises a metallic base 9 made of SUS310 and a ceramics layer 10. The ceramics layer 10 is formed by plasma flame spraying method on the main surface of the separator 1A on which an oxidizer gas is circulated.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-138670

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)5月13日

H 01 M 8/02

B

9062-4K

審査請求 未請求 請求項の数 14 (全5頁)

⑮ 発明の名称 固体電解質型燃料電池

⑯ 特 願 平2-260852

⑰ 出 願 平2(1990)9月28日

⑱ 発 明 者 岩 田 友 夫 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑲ 出 願 人 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 山 口 巖

明 細 書

1. 発明の名称 固体電解質型燃料電池

2. 特許請求の範囲

1) 単セルとセパレータとを有し、

単セルは固体電解質体の二つの主面にカソードとアノードとをそれぞれ配したものであり、

セパレータは金属基板の一主面にセラミックス層を溶射してなり、この溶射面に酸化剤ガスを通過させ前記カソードに酸化剤ガスを拡散させるものであることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

2) 請求項1記載の燃料電池において、固体電解質体はイットリアで安定化したジルコニアであることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

3) 請求項1記載の燃料電池において、固体電解質体は8モル%イットリアで安定化したジルコニアであることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

4) 請求項1記載の燃料電池において、カソードはランタン系ペロブスカイト複酸化物であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

5) 請求項1記載の燃料電池において、カソードは

Bサイト元素がクロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルまたはバナジウムであるランタン系ペロブスカイト複酸化物であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

6) 請求項1記載の燃料電池において、カソードはアルカリ土類金属元素がドーパれるとともにBサイト元素がクロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルまたはバナジウムであるランタン系ペロブスカイト複酸化物であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

7) 請求項1記載の燃料電池において、金属基板はニッケル-クロム系耐熱合金、コバルト-クロム系耐熱合金、SUS310またはインコネル600であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

8) 請求項1記載の燃料電池において、セラミックス層はランタン系ペロブスカイト複酸化物であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

9) 請求項1記載の燃料電池において、セラミックス層はBサイト元素がクロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルまたはバナジウムであるランタ

ン系ペロブスカイト複酸化物であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

10) 請求項1記載の燃料電池において、セラミックス層はアルカリ土類金属元素がドーブされるとともに、Bサイト元素がクロム、マンガシ、鉄、コバルト、ニッケルまたはバナジウムであるランタン系ペロブスカイト複酸化物であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

11) 請求項6または10記載の燃料電池において、アルカリ土類金属元素はマグネシウム、カルシウムまたはストロンチウムであることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

12) 請求項1記載の燃料電池において、セラミックス層は単一の層であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

13) 請求項1記載の燃料電池において、セラミックス層は金属基板とカソードの中間の熱膨張率を有しかつカソードに向かって熱膨張率の減少する複数の層であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

称され、また平板型および一体型ではセパレータと称される隔壁を設けている。これらの隔壁すなわちインターコネクターあるいはセパレータには800~1000℃近辺の高温の還元性雰囲気または酸化性雰囲気のいずれに対しても化学的に安定であること、かつガス不透過性に優れまた電子伝導性に優れることがセパレータの機能物性として求められている。

現在までに実用化もしくは検討がなされているこれらの材料には、セラミックスではペロブスカイトであるランタンクロマイト複酸化物があり、また金属では耐熱合金が提案されている。

ランタンクロマイトはウエスティングハウス社の円筒型セルにおいてEVD法(Electro Chemical Vapor Deposition Method)によりインターコネクターとして用いられている。EVD法にてインターコネクターを形成している理由はガス不透過性に優れる緻密なインターコネクター層が形成されるためである。インターコネクターが緻密であることが要求されるのは、燃料ガスと酸化剤ガス

14) 請求項1記載の燃料電池において、セラミックス層はその組成と熱膨張率が連続的に変化するものであることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は固体電解質型燃料電池のセパレータに係り、特に金属を用いるセパレータの構成に関する。

(従来の技術)

固体電解質型燃料電池は電解質にジルコニア酸素イオン導電体を用い、800~1000℃の高温で電池を作動させる。そのために高い効率でかつ高出力の発電が期待され、燃料の改質や電解質のメンテナンスも不要で近年、その研究開発が盛んに行われるようになった。

固体電解質型燃料電池は構造的に円筒型と平板型と一体型に大別されるが、いずれの型も燃料ガスと酸化剤ガスを分け隔てる何らかの隔壁が必要であり、円筒型ではそれはインターコネクターと

のクロスリークを防止するためである。ランタンクロマイトはまた平板型あるいは一体型のセパレータにも用いることが検討されている。しかし、この場合、円筒型のようにEVD法にてセパレータを形成するのは極めて技術的に困難とされている。そこでランタンクロマイトの板をセパレータに用いたり、あらかじめ形成した電極基材にランタンクロマイトを溶射してセパレータを形成する方法が検討されている。

第3図は従来の平板型燃料電池を示す分解斜視図である。ランタンカルシウムクロマイト $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ からなるセパレータ1と、アノード5、固体電解質体6、カソード7からなる単セル8が交互に積層される。アノード5に接するセパレータ1の溝2には燃料ガスが流され、カソード7に接する溝3には酸化剤ガスが流される。

一方耐熱合金をセパレータに用いる試みも多くなされるようになった。例えばニッケルクロム合金が提案されている。耐熱合金からなるセパレータは導電性や機械的強度に優れるうえガス不透過

過性であり、大面積のものも容易に製造できる長所がある。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら耐熱合金をそのままセパレータに用いる場合、アノード側では還元性ガスが供給されるので腐食等の問題を生じないが、カソード側においては酸化剤ガスによって耐熱合金表面が酸化され合金の導電性が低下してセパレータとしての機能を停止するという問題があった。

この発明は上述の点に鑑みてなされ、その目的は耐熱合金からなるセパレータが酸化しないようにして、信頼性に優れた固体電解質型燃料電池を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

上述の目的はこの発明によれば

単セル8とセパレータ1Aとを有し、

単セルは固体電解質体の二つの主面にカソード7とアノード5とをそれぞれ配したものであり、セパレータは金属基板9の一主面にセラミックス層10を溶射してなり、この溶射面に酸化剤ガスを

流れる。セラミックス層の溶射に先立って、コバルト-クロム-アルミニウム-イットリウム、ニッケル-クロム-アルミニウム-イットリウム、ニッケル-クロムまたはコバルト-クロムの下地用合金がSUS310の耐熱合金に溶射される。セラミックス原料としてランタン系ペロブスカイト型酸化物であるランタンストロンチウムコバルタイト $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ とランタンストロンチウムマンガナイト $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ とが用いられた。熱膨張率はそれぞれ温度25~1000℃の範囲で $18 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $12 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ である。この熱膨張率は焼結度94~96%における値である。各セラミックスは $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の角柱の状態で切り出され熱膨張率の測定が行われた。 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ と $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ の各造粒粉は異なるフィーダに供給され各フィーダの原料送り量を調節して、原料の組成を連続的に変化させながらプラズマ溶射を行った。セラミックス層10の組成はSUS310に接する面が $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 100%、カソード7に接する面が $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 100%となる。セラミックス層の

を流通させ前記カソードに酸化剤ガスを拡散させるものである、とすることにより達成される。

(作用)

耐熱金属の表面にセラミックス層を設けるとその酸化が防止される。

(実施例)

(実施例1)

次にこの発明の実施例を図面に基いて説明する。第1図はこの発明の実施例に係る固体電解質型燃料電池を示す分解斜視図である。ニッケルとイットリウム安定化ジルコニアのサーメット(ニッケルを体積で50%含む)からなるアノード5と、8モル%イットリウム Y_2O_3 を固溶させたジルコニアからなる固体電解質体6、とランタンストロンチウムマンガナイト $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ からなるカソード7により単セル8が構成される。SUS310からなる金属基板9と、セラミックス層10とからセパレータ1Aが構成される。セラミックス層10はセパレータ1Aの酸化剤ガスを流通させる主面に設けられる。セラミックス層10はプラズマ溶射法で形成さ

る。厚さは200 μ の緻密な層である。セラミックス層の熱膨張率は $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ の $18 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ から $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ の $12 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ に連続的に変化する。

プラズマ溶射は次の条件で行われた。

出力: 30~100 KW

ガス: アルゴン-ヘリウム混合ガス

距離: 5~50 mm

角度: 0~45度

トラバース速度: 1~10 mm/s

粉体供給速度: 10~30 g/min

得られたセパレータを用い、セルを組み立て、耐酸化試験およびヒートサイクル試験を行った。耐酸化試験は200℃/hの速度で温度の上昇、下降を行い、900℃の温度で5000 h保持してセラミックス層の剥離または特性の劣化の有無を調べた。またヒートサイクル試験は室温と900℃の温度間を200℃/hの速度で上下降し、それぞれの温度で1 h保持するサイクルを20回くり返してセラミックス層の剥離または特性の劣化の有無を調べ

た。いずれの試験においてもセラミックス層の剥離は観測されず、また特性の劣化もなかった。

第2図は耐酸化試験後における燃料電池の電流電圧特性21を従来の特性22と対比して示す線図である。この特性は20個のセルを積層して得た特性の1セルあたりの平均特性である。従来の電池はセバレータであるSUS301にセラミックス層を設けていないので表面酸化がおり、抵抗分極が大きい。これに対し、本発明のセバレータ1Aにおいては緻密なセラミックス層10を有するので金属基板9であるSUS310の表面酸化が防止され、5000h後においても初期特性と大差ない電流電圧特性が観測される。

(実施例2)

実施例1ではセラミックス層10は二種類のランタンペロブスカイト複酸化物を用いその組成と熱膨張率を連続的に変化させるが、四種類のランタンペロブスカイト複酸化物を用い、熱膨張率変化を小さくしてステップ状に熱膨張率を変化させる4層の構成とすることができる。例えばランタン

ペロブスカイト複酸化物として $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ (1層目)、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (2層目)、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ (3層目)、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ (4層目)をそれぞれ50 μm の厚さで順次積層する。熱膨張率はそれぞれ $18 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $16 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $12 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ である。SUS310に最も近い層が1層目の $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ である。耐酸化特性、ヒートサイクル特性、電流電圧特性いずれも良好である。4層のセラミックス層にかえて、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ の単一層を用いても良好な結果が得られる。

なお、ランタン系ペロブスカイト複酸化物としては上述の他ランタンクロマイト LaCrO_3 、ランタンフェライト LaFeO_3 、ランタンニッケライト LaNiO_3 、ランタンバナジナイト LaVO_3 も用いることができる。またアルカリ土類金属元素(マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム)をAサイトまたはBサイトと一部置換して用いることができる。また耐熱金属はSUS310の他、ニッケルクロム系耐熱合金、コバルトクロム系耐熱合金、インコネル600等も用いることができる。

(発明の効果)

この発明によれば、単セルとセバレータとを有し

単セルは固体電解質体の二つの主面にカソードとアノードとをそれぞれ配したものであり、

セバレータは金属基板の一主面にセラミックス層を溶射してなり、この溶射面に酸化剤ガスを通過させ前記カソードに酸化剤ガスを拡散させるものである。金属基板表面はセラミックス層によって保護され、酸化されることがなく、表面酸化にともなう抵抗分極の増大がなくなって、信頼性に優れた固体電解質型燃料電池が得られる。

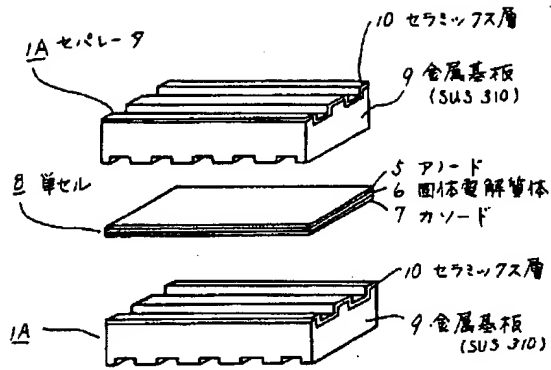
4.図面の簡単な説明

第1図はこの発明の実施例に係る固体電解質型燃料電池を示す分解斜視図、第2図はこの発明の実施例に係る燃料電池の電流電圧特性21を従来の電池の特性22と対比して示す線図、第3図は従来の固体電解質型燃料電池を示す分解斜視図である。

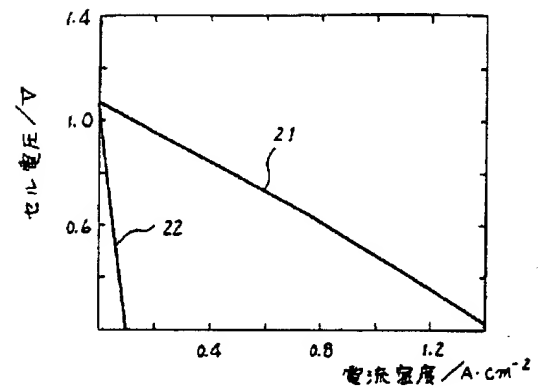
1A:セバレータ、5:アノード、6:固体電解質体、7:カソード、8:単セル、9:金属基板、

10:セラミックス層。

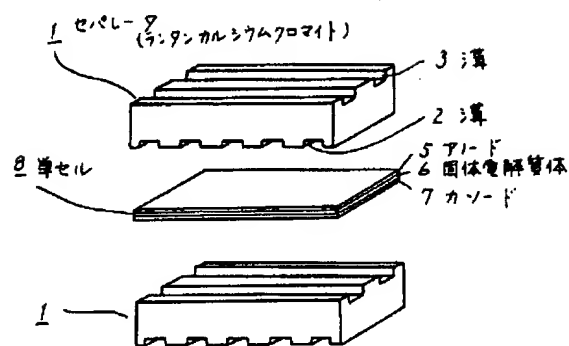
代理人弁護士 山口 巖



第 1 図



第 2 図



第 3 図

特開平4-138670

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成8年(1996)11月22日

【公開番号】特開平4-138670

【公開日】平成4年(1992)5月13日

【年通号数】公開特許公報4-1387

【出願番号】特願平2-260852

【国際特許分類第6版】

H01M 8/02

【F1】

H01M 8/02 B 9444-4K

手続補正書(自発)

平成 7 年 9 月 14 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 平成 2 年 特許願 第 260852 号

2. 発明の名称 固体電解質型燃料電池



3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 川崎市川崎区田辺新田1番1号

名 称 (523) 富士電機株式会社

4. 代 理 人

住 所 川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

氏 名 (7516) 弁護士 山口 隆

044-329-2342



5. 補正命令の日付 自発

6. 補正の対象明細書

7. 補正の内容

1) 明細書第12項第5行の「 $18 \times 10^{-4} / ^{\circ} \text{C.}$ 」と「 $12 \times 10^{-4} / ^{\circ} \text{C.}$ 」との間に「 $14 \times 10^{-4} / ^{\circ} \text{C.}$ 」を挿入する。

(代理人弁護士 山口 隆)



